(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭57—20352

Int. Cl.3 B 32 B 17/10 識別記号

庁内整理番号 6122-4F 8117-4F

63公開 昭和57年(1982)2月2日

27/30 C 03 C 27/10 7344-4G

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

ᠪ ポリビニルブチラール積層構造物

20特

顧 昭56-80242

20出

願 昭56(1981)5月28日

優先権主張 Claiming Priority

1 1 2 2 2 2 2 3 3 3

30154853

⑫発 明 者

グリフィス・ボウエン アメリカ合衆国デラウエア州19 808ウイルミントン・デンペイ

⑦発 明 者 ペーター・アラン・フォウエル アメリカ合衆国ペンシルベニア

E I DU PON DE NEMOURS AND COMPANY

モアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウエア州ウ イルミントン・マーケツトスト リート1007

個代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

頻·

1 [発明の名称]

ポリピニルプチラール積層構造物

2 〔 特許請求の範囲〕

1. 少なくとも一層のガラス材料およびピニル アルコールとして計算して約15万至30重量を のヒドロキシル含有率およびこれと両立し得る混 和物として樹脂100重量部あたり約10乃至

7 0 重量部の下配の一般式

式中、Rは1乃至14個の炭素原子から成る 線型もしくは分枝状の脂肪族、脂環式、芳香 脂肪族、芳香族、アルコキシアルキルまたは 複乗環式基であり、aは1乃至30の整数で あつて約1乃至20の平均値を有し、そして mは1乃至3の整数である、

で表わされる少なくとも1種のプロピレンオキシ、 ドオリゴマーを有する可塑化させたポリビニルブ チラールのシートから成る積層構造物。

2 ガラス材料がガラスであることから成る時 **許清求の範囲第1項記載の積層模告**物。

る ガラス材料がポリカーボネートシート材で あることから成る特許請求の範囲第1項記載の積 層構造物。

4. ガラス材料がポリメチルメメクリレートシ ート材であることから成る特許請求の範囲第1項 記載の積層構造物。

5. 可塑化させたポリビニルプチラールの中間 層を有する2枚のガラスから成る、特許請求の範 囲第2項記載の積層構造物。

3 〔発明の詳細な説明〕

ポリピニルブチラールは、一層またはそれ以上 のガラスと組み合せで、粉砕に対して抵抗力のあ る複合物を提供するのに広く使用される。ポリヒニルブチラールは、典型的には、それに続く取扱いおよび性能の要求を満足する機械的特性の釣合を提供する可塑剤を含有する。多くの異なつた可塑剤がポリビニルブチラールと組み合せて使用することを以前から授案されてきた一方、顕著な性能特性、低コストおよび広い範囲のガラス材料への適合性を併合する可塑剤の発見に向けて継続的な努力が継げられてきた。

本発明は、可塑化したポリビニルブチラールに 基づく横層複合物を提供する。

特定的には、本発明は、少なくとも一層のガラス材料(glazing material) かよびビニルアルコールとして計算して約15乃至30重量がのヒドロキシル含有率かよびこれとの両立し得る混和物として樹脂100重量部あたり約10乃至70 质量部の下記の一般式

CH2CH3

を有する。

これらの組成物は、最初に2-エチルへキサノールのカリウム塩を生成させることによつて製造し得る。塩は、アルコールをカリウム金属かよびテトラヒドロフランの如き適当な溶練と選集の如き不活性な雰囲気中で化合させることによつて製造者にある。反応は、高められた温度、好まして、名の最近に溶媒に激しく境神しながら加える。金属が超けてよく分散された時に、アルコールを追加かるがなど、一種に加える。生成でアルコールを追加かる。生成で変更がある。生成でで変更ななに変更がある。生成でで変更なないである。生成でで変更なないである。を変更ない、塩みのカリウム塩をワックス状の固

式中、Rは1万至14個の炭素原子から成る 線型もしくは分枝状の脂肪族もしくは脂糜式、 芳香脂肪族、芳香族、アルコキシアルキルま たは複素燥式基であり、nは1万至30の整 数であり、そして約1万至20の平均値を有 し、そしてmは1万至3の整数である、

で表わされる少なくとも1種のブロビレンオキシドオリゴマーの樹脂を有する可塑化したポリビニルプチラールのシートから成る積層構造物を提供する。

本発明は、ポリビニルプチラール積層物中で2 - エチルヘキサノールのプロビレンオキシドオリ ゴマーが殊に好適であるとの発見に基づいている。 この組成物は次の一般式

体の形で残すことができる。

2 - エチルヘキサノールのカリウム塩は、50 乃至100℃の観やかに高められた温度でプロピレンオキンドと直接反応させて、オリゴマーを生成することができる。生成物は、希塩酸、飽和重炭酸ナトリウム溶液および塩水で洗浄することによつて精製し得る。最終生成物は室温で無色乃至 数黄色の液体である。

本発明は、また、広い種類の公知のプロピレン オキシドオリゴマーがガラス材料の積層物を作る のに使用されるポリピニルブチラール用の可塑剤 として無類に好適であるとの発見にも基づいてい る。これらのオリゴマーは下記式

$$R = \left\{ \begin{array}{c} O - \left(CH_{2}CH - O \right)_{n}H \\ CH_{2} \end{array} \right\}$$

式中、Rは1万至14個の炭素原子から成る 線型もしくは分枝状の脂肪族、脂環式、芳香

特開昭57- 20352(3) 職と逆の分子位置に存在するとともできる。

プロビレンオキシドオリゴマーの平均分子量は一般に約300万至2500である。300以下の平均分子量を有するオリゴマーは過度の揮発性を示す。2500を超す分子量では一般に相反性を生する。

オリゴマー中で使用される特定のB基は広く変えることができる。モノオール類に基づくオリゴマーに殊に有用である代表的なB基には、メチル、エチル、ブロビル、イソブロビル、ブチル、 1 eee - カブリル、シクロヘキシル、デトラヒドロブルフリル、ペンジル、デシル、ドデシル、トリデシル、フェニル、およびこれらの基のアルコキシ並びにエステル懺換誘導体がある。ジオール類に基づくオリゴマーに殊に有用である代表的なB基には、エチレングリコール、プロビレングリコール、テトラ

脂肪族、芳香族、アルコキシアルギルまたは 複素環式基であり、nは1乃至30の整数で あつて1乃至20の平均であり、そしてmは 1乃至3の勢数である、

で表わすととができる。

本分野に熟達せる人々には認識される如く、上記の式の特定的なプロピレンオキシドオリゴマーの構造には数多くの変形が観測されよう。「n」で表わされたプロピレンオキシドから誘導される単位の数も一つのオリゴマーの中で1つの分子から他の分子で変化することもでき、そして単一の分子の中でさえも「m」が2または3である時は変化し得る。その他、少量のプロピレンオキシド単位、例えば約15%までは、化合物の基本的な特性を変えることなくエチレンオキシド単位で置き換えることができる。更に、プロピレンオキシド単位中の小さなものメチル基は、式中に示す位

メチレングリコール、ヘキシレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールから誘導されたものがある。トリオール類に基づくオリゴマーに殊に有用である代表的なR基には、グリセリン、トリメチロールメタンおよびトリメチロールプロバンから誘導されたものがある。

プロピレンオキシドオリゴマーは、ポリビニルブチラールの中へ、可塑剤として、他の可塑剤にも使用し得るような典型的な技術を用いて混合する。ポリビニルブチラールおよび可塑剤は、両立し得る混和物を生ずる量だけ存在する。ポリビニルブチラールに加えるととのできる可塑剤の量は、ポリビニルブチラールの残留ヒドロキシル含有率並びに特定の使用されるオリゴマーに従つて変化する。一般に、約10pphより小の可塑剤では実質的な可塑化効果は何も提供されないし、一方、70pphを超える濃度では、満足できない構造的

形態が生する。 この範囲内では、可塑剤の最高最 度は、特定の化合物がポリビニルブチラートと両 立できなくなる機能によつて決定される。

本分野に熟達せる人には認識される如く、可塑剤の相反性は、殊により高い分子量の可塑剤を使用した時にポリビニルブチラールシート材中にくもりを起し得、そしてフィルムの粘着性を減少させる。相反性は、仕上げられたフィルムの表面からの可塑剤のしみ出しによつてもまた示される。しかし、一般に、重量がで表わした可塑剤のとれらの指針は、狭い分子量分布を有するオリゴマーに、即ち重量平均分子量の数平均分子量に対するとより、であるオリゴマーに適用される。より広い分子量分布を有するオリゴマーの最高両立機には、本分野に熟達せる人々には容易に決定することができる。

可塑剤が、トリオールに基づく、即ちm=5の時の本発明に従つて、使用され、そしてRがトリメチロールプロパンから誘導される時は、室園をよび90多より小の相対程度における最高濃度は、多で表わして、次の方程式で決定することができる。ポリビニルブチラールのヒドロキシル含有率が22以下の時は、最高濃度は

$$5.7.5 - 1.0 \chi - \left(\frac{\Upsilon}{18}\right)^{1.1}$$

である。

ポリピニルブチラールのヒドロキシル含有率が 2 2 以上である時は、最高濃度は

$$2 4 3 - 4 X - \left(\frac{Y}{18}\right)^{1.1}$$

方程式中、Xは、その中に可塑剤が混合されるポリビニルプチラールの、ビニルアルコールとして計算したヒドロキシル含有率の重量チであり、そしてYはオリゴマーの平均分子量である、

一般に、上の式で示された濃度は、5 pph 以内の可塑剤の最高両立濃度を表わす。

本発明のプロピレンオキシドオリゴマーは、ボリビニルブチラールの顕著な可塑化を提供する。 本発明の組成物はポリビニルブチラールと広い範囲のヒドロキシル含有率に亘つて両立し、そして優秀な寸法安定性、引張強度およびステイフネスを有するシート材を提供することが見出された。 更に、本発明の可塑剤は、トリエチレングリコールジー 2 - エチルブチレート (3 G H) 並びにテトラエチレングリコールジー n - ヘブタノエート (4 G 7) を含む、ポリビニルブチラールに使用される他の可塑剤とも両立し得る。

可塑化されたポリビニルブチラールシート材は、 一層またはそれ以上のガラス材料に、本分野で一 般に使用されまた例えば米国特許第2293656 号、同3838091号かよび同4187566 である。

可塑剤がジオールに基づく時、即ちmが2であ つて、そしてRがプロピレングリコールから誘導 される時は、最高両立濃塵は次の式

$$420 - 10 - \left(\frac{Y}{12}\right)^{1.1}$$

式中、XおよびYは上配と同じ意味を有する、 で決定することができる。

モノアルコール類に基づく、即ちmが1である 時のプロビレンオキシドオリゴマーの最高両立可 塑剤濃度は、オリゴマーのR基中の炭素原子の数 かよび配置とともに変化する。最高両立可塑剤濃 度を計算するための代表的な式は次の如くである:

<u>R</u>	最高两立歲度			
メチル	4 8 5 - 1 0 X - $\left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$			
ブチル	4 4 0 - 1 0 X - $\left(\frac{Y}{6}\right)^{1.5}$			
エチルヘキシル	4 5 0 - 1 0 $X - \left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$			
トリデシル	4 2 0 - 1 0 X - $\left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$			

号に例示された手順に従つて、積脂することができる。本発明の殊に痛くべき利点は、生成する可塑化済ポリビニルブチラールシート材がガラスとばかりではなくポリメテルメタクリレートおよびポリカーボネートシート材とも同様に使用し得る点である。このことは、ブラスチック材料と望ましくない相互作用を起しがちであつた、本分野で前に使用された多くのポリビニルブチラール可塑剤と、際立つた対照にある。

本発明を更に次の特定的な実施例で例示するが、その中で、部および当は他に指示がなければ重量 基準である。実施例中で、各プロビレンオキシド オリゴマー分子の中のnは1乃至30であり平均 約1乃至20である。

とれらの実施例の中で、次の試験および手順を 使用した:

P V B 残留ヒドロキシル (V A としての重量を)

特開昭57- 20352(5)

: A S T M D 1 3 9 6 .

引張強度: 試料を23±2でおよび50±5% RHのかわりに206±.6でおよび235±2 %RHでコンデイショニングしそして操作する ASTM D1708。

5 多正割率 (5 % Secant Modulus) : 試料を
2 3 ± 2 でおよび 5 0 ± 5 % R H のかわりに 20.6
± . 6 でおよび 2 3.5 ± R H でコンデイショニン
グレそして操作する A S T M D 8 8 2。

こぶしによる破壊(Pummel Break):SAE J 1 2 0 8

平均破壊高さ:米国特許第3718516号記載の如き2241の一つの水準の試験のかわりに 平均破壊高さを決定するための楷梯法を使用する ANSI 2241。

級安定性: ANSI Z 2 6 1

クリーブ(も伸び):名目厚さ0.0 3インチ

全てのカリウムが反応してしまうまで養産温度に 保つた。 この混合物を次に室温まで冷やし、そし て溶媒を滅圧下で除いて、 2 - エチルヘキサノー ルのカリウム塩と同定されるワックス状の固体を 残した。

固体のカリウム塩をプロピレンオキシド(5889、70元、10モル)の中に密かし、そしてこの密液を選集雰囲気でステンレスステールライニング圧力容器の中へ移した。反応管を閉じ、70℃に1時間加熱し続いて90℃に6時間加熱した。容器の内容物をエーテル250元に吸収させ、免してエーテル溶液を希塩酸2万至100元分、および塩水2万至100元分で連続して洗浄した。エーテル溶液でで変して洗浄した。こので変にして洗浄した。こので変にして溶練を変に下で除去して変更の平均分を生成した。実調の平均分を生成した。実調の平均分

(0.7 6 mm) の試験シート材試料を6.8 ± 2 平 (2 0.0 ± 1.1 ℃) で 4 時間コンデイショニング する。試料を次に0.7 5 × 4 インチ(1.9 × 10.2 cm) に型で切断し、印をつけそして6.5 ± ℃の試験用オープンの中へ1 時間止める。1 0 psi (6.9 kPa) の負荷を各試片にかけそして伸びを 5.0 分に測定する。結果は、試験後のゲージ長さを初めのゲージ長さで割つてそして100をかけることによつて計算する。

実施例 1

カリウム金属(5.5 8 9、0.1 4 3 モル)を選案雰囲気で乾燥テトラヒドロフラン1 0 0 ㎡の中に置いた。この混合物を激しく攪拌しながら還流温度まで加熱した。カリウムが溶けてよく分散された時に、乾燥テトラヒドロフラン5 0 ㎡中の2 - エチルヘキサノール(1 8.5 9、2 2.5 ㎡、0.1 4 3 モル)をゆつくり加えた。この混合物を、

子量(ヒドロキシル飯) - 4 0 0 。生成物は、下 記式

CH2CH3

CH₂ (CH₂)₃CH - CH₂-O-(CH₂CH-O)_nH

式中、nは平均値約4.7を有する、 を有する2-エチルヘキサノールのプロピレンオ キシドオリゴマーと同定された。

実施例2

ポリビニルアルコールとして計算して228重 量多のヒドロキシル含有率を有する薄片状のポリ ビニルブチラール(PVB)409を、ビーカー の中で、その中でRがブロビレングリコールの誘 導体である、BASF Wyandotte からPluracol P-1010として市版で入手し得る約1025 の平均分子量のブロビレンオキシドジオール20 9(50pph)と混合した。数分後、軟化したP VB薄片を実験室の水圧プレスで、140で4 分間、3000psiで仕上げてブレスした。フイルムを小さな片に切断しそしてブレスを数回くり返して良く混合させた。目で見える可塑剤はフイルムの表面に全く残らずに、透明な可塑化済フイルムが生成した。フイルムを密閉した100元のシャーの中に放置したが、約25℃の温度および90%以下の相対湿度で10日以上の期間に亘つて農出は全く観測されなかつた。

比較例▲

実施例2の一般的な手順をくり返したが、但し2.0%ではなくて3.0%のプロピレンジオールを使用した。この混合物を、渦潰をさけるためにフルオロカーボンのシートの間で140°でプレスし、そして3.000psiで仕上げた。この過程を3回くり返した。可塑剤のビーズが貯蔵後しみ出したが、これは可塑剤の量が適合性の限界を超えたことを確証する。

リオール 0.75 g と混合した。 この場合、貯蔵後 も 浸出した可塑剤が全く存在しない透明なフィル ムが得られた。

比較例B

ヒドロキシル含有率 2 2 8 % の P V B 4.0 9 および T P 15 4 0 トリオール可塑剤 1.6 9 (4 0 pph)を用いて実施例 4 の一般手順をくり返した。可塑剤のビーズがしみ出したが、これは可塑剤の量が適合性の限界を超えたことを確証する。

実施例 5

使用した可塑剤が平均分子量約700を有する メチルエーテル末端モノオール45 ppb であつた 点以外は実施例2の一般手順をくり返した。優秀 な可塑化および適合性が得られた。

爽施例

ヒドロキシル含有率228分のPVBかよび平均分子量約400のプチルエーテル末端モノオー

実施例 5

ヒドロキシル含有率約1 9 0 9 の P V B 4 0 9 を、平均分子量約1 5 0 0 であつてRがトリメチロールブロバンの誘導体であることから成る、市販でB A S F Wyandotte から Pluracol TP 1 5 4 0 として入手し得るブロビレンオキシドトリオール 1.8 9 (4 5 pph)と、乾式配合によつて混合した。この混合物をフルオロカーボンシートの間で固着をさけて 160°でブレスし、そして3 0 0 0 pai で仕上げた。シートを敷断しそして3 回ブレスし直した。貯蔵後もしみ出した可塑削け見られなかつた。

実施例 4

可塑剤の配合剤を用いて実施例2の手順をくり返した。PVB40gを、Rがブロビレングリコールの誘導体である分子量約425のプロビレンオキシドジオール0.75gをよびTP1540ト

ル (ジェフアーソンケミカルカンパニーから O L - 65 として市販で入手し得る) 50 nph を使用して実施例 2の一般手順をくり返した。この水準では両立できた。

実施例 7

平均分子量約425の市級で入手し得るプロピレンオキンドンオール(BASF WyandotteのPluracol P410) およびポリピニルブチラールを、L/D比20:1を有する85mmのツインスクリユー型Werner and Pfleiderer 吐出押出成型機に加えた。使用したPVBはヒドロキシル含有率約23分を有した。ジオール/PVB比は51/69(約45 pph)とした。使用した押出条件は、スクリユー速度90 rpm、押出成型機の出口における融流物温度200で、および吐出部位では如何なる優分でも除去するため20インチHP 真空とした。80 ppmのマグネシウムをマ

特開昭57~ 20352(ア)

ステイフネスー5 多正割率 460 psi

平均破壊高さ (5 1b.ボール) 3 ft./0F; 15 ft/72F; 10 ft/100F

緑のくもり (USAS 2. 26) 14/64"/2週間; 19/64"/4週間

実施例8

使用した可塑剤が本発明に対して特定化した一般式の、式中Rがプチルでありmが1であつて平均分子質が約400である市販で入手し得るオリゴマーであつた点以外は実施例7の一般的な手順をくり返した。オリゴマーのPVBに対する比は、32/68或いは100あたり47部とした。更に、マグネンウム2-エチルプチラートを40ppmだけ加えた。

実施例7記載の如く積層物を製造し試験した。 次の機械的特性が決定された。

引張強度

3 9 & 0 psi

ステイフネスー5 系正割率 4 4 0 psi

クリーブ

26%

グネシウム2-エチル-プチラートとして触成物

に固着抑制剤として加えた。ギアーポンプを使用

して融成物を押出成型機からシート材の型へポン

ブ移送した(全て200℃において)。全維持時

間は約14分であつた。幅30インチの30乃至

3 2 ミルのシートを型から2 0 Cの水槽の中へ押

出し、触成物を固化させた。次にシートを風乾さ

せ、NaHCOsをふりかけそして芯の上へ巻きつけ

横層物は、このシートから、最初にNaHCOsを 洗い落し、229BH/12Fで8時間コンディ

ショニングし、そして 3 5 0 ppm の Ca C 1: を含 有する水の中で洗つたガラスに積層させることに

よつて製造した。積層化の条件は 1 2 0 pai の圧 力において 1 3 5 ℃で 9 分である。機械的特性は

こぶしによる破壊

次の如く決定された:

8

平均破壊高さ (5 lb.ボール) 8 ft/0F; 1 9 5 ft/7 2F; 1 0.8 ft/100F

実施例 9

使用した可塑剤が本発明に対して特定化した一般式の、式中Rがエチルヘキシルであつてmが1であつて平均分子量が約425であるオリゴマーとした点以外は実施例7の一般的な手順をくり返した。オリゴマーのPVBに対する比は33/67または49ppbとした。マグネシウム2-エチルブチラートのかわりにギ酸カリウムを固着抑制剤として使用した。

実施例7記載の如く積層物を製造し試験した。 次の機械的特性が決定された。

引張強度

4 0 5 4 psi

スティフネス

982 psi

とぶしによる破壊

7

平均破壊高さ (5 lb.ポール) 1 1.8 f t / 0 F; 1 8.2 f t / 7 2 F; 1 0.5 f t / 100 F

实施例10万至20

次の表に列記するm単位、R基、分子量、濃度、 およびPVBヒドロキシル含有率を有するオリゴ マーを用いて実施例2の一般手順をくり返した。

_				~ ~	C /~ 0
実施例	<u>m</u>	<u>R</u>	M. W.	優度 (pph)	ОН
10	1	t - プチル	4 3 5	4 5	2285
11	1	シクロヘキシル	377	4 5	2 2.8 %
12	1	エチル	5 2 4	43	2 2.8 %
1 3	1	トリデシル	479	43	2 2.8 %
1 4	1	ヘキシル	481	50	2 2.8 %
1 5	3	グリセロールから誘導	7 3 Q	5 0	2 4.8
16	1	エチル	524	60	27.2
1 7	1	ベンジル	5 2 4	50	2 2.8
18	1	フエニル ca.	500	50	2 2.8

実施例	m	R	M. W.	微度 (pph)	OH
1 9	1	プトキシエチル ca	500	50	2 2.8
20	1	テトラレトロフルフリル	4 4 4	5.0	228

可塑剤は各場合示した濃度で両立性であり、顕 箸な可塑化特性を提供した。

実施例21

平均分子量約425を有するエチルヘキシル末端モノオールを100あたり48部使用して実施例2の一般手順をくり返す。優秀な可塑化および両立性が得られた。

横層物を約 0.2 5 乃至 0.3 0 ミルの厚さを有する可塑化された P V B のシートから製造した。 とのシート材を 2 枚の Lexan ポリカーボネートの層の間に 1 4 0 でおよび 5 0 0 pai の圧力でプレスすることによつて横層させた。 横層物は製造時透明であり、環境条件で 5 日後も透明のままであつ

導体から製造されるトリオール、分子量1025 を有するプロピレングリコールの誘導体から製造 されるジオール、およびプチルR基および平均分 子量400を有するモノオールとした。

コーテイング後1時間で、各片を手で80°の曲線まで曲げた。そしてシート材の表面に刻み目をつけ、30分後にこの片を再び曲げた。各場合、ひび割れは全く見られなかつた。

比較例D、E⇒よびF

実施例22乃至25のオリゴマーのかわりに実質的にジヘキシルアジペート、トリエチレングリコールジ・2-エチルブチラート、およびテトラエチレングリコールジ・n-ヘブタノエートから成る可塑剤を用いて、これらの実施例の一般手順をくり返した。各場合、この可塑剤組成物でのコーティングは、ひどいくもり、ひび割れおよび破裂が生じた。

た。

比較例C

中間層に使用した可塑剤が100あたり43部のテトラエチレングリコールジ(2-エチルプチラート)であつた点以外は実施例21の一般手順をくり返した。積層物の製造時にはつきりしたくもりが見られた。

実施例22乃至25

本発明のプロピレングリコールオリゴマーを引き伸ばしたボリカーボネートシート材と接触させて、ひび割れに及ぼす影響を試験した。これらの実施例では、1/8"の厚さを有するLexan ポリカーボネートシート材の1"× 4"の片を数滴のオリゴマーでコーディングした。実施例22乃至25で使用されるオリゴマーは、それぞれ、平均分子量425を有するエチルへキシルモノオール、分子量400を有するトリメテロールプロパンの誘